

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **54085242 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 07 . 79**

(51) Int. Cl.

**C08K 5/34**

(21) Application number: **52152950**

(71) Applicant: **NIPPON CARBIDE IND CO LTD**

(22) Date of filing: **21 . 12 . 77**

(72) Inventor: **OSAKI AKIYOSHI**

**(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** A resin composition having improved flame retardancy free from problems of safety, environmental pollution, and processability, comprising a specific resin and melamine cyanurate.

**CONSTITUTION:** (A) 100 parts by wt. of a resin selected

from thermosetting resins, such as phenolic, amino, epoxy, unsaturated polyester resins, etc., thermoplastic resins, such as polyolefin, styrene, vinyl acetate, acrylic, polyether, polycarbonate, polyeter, unethane resins, etc. is incorporated with (B) 3W50 parts by wt., preferably 5W30 parts by wt. of melamine cyanurate which is obtained by reacting melamine with cyanuric acid.

**COPYRIGHT:** (C)1979,JPO&Japio

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-85242

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>

C 08 K 5/34

識別記号

CAE

⑬日本分類

25(1) A 261

庁内整理番号

7016-4 J

⑭公開 昭和54年(1979)7月6日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮難燃性樹脂組成物

⑯特 願 昭52-152950

⑰出 願 昭52(1977)12月21日

⑱発 明 者 大崎昭慶

魚江市駅前新町6-5

⑲出 願 人 日本カーバイド工業株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目3

番1号

⑳代 理 人 弁理士 青木朗 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (I)フェノール系樹脂、アミノ系樹脂、エポキシ系樹脂、及び不飽和ポリエステル系樹脂の熱硬化性樹脂並びにポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂の熱可塑性樹脂からなる群から選定された少なくとも一種の樹脂成分と、(II)シアモール酸メラミンとを含んでなる難燃性樹脂組成物。

2. 前記樹脂成分がアミノ系熱硬化性樹脂、アクリル系熱可塑性樹脂及びポリエーテル系熱可塑性樹脂の群から選定された少なくとも一種の樹脂である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 前記樹脂成分がポリエーテル系熱可塑性樹脂である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. 前記シアモール酸メラミンの量が前記樹脂

成分100重量部に対し3～50重量部である特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は難燃性樹脂組成物に関する。

様々な種類のプラスチックがそのすぐれた機械的性質、電気的性質、耐薬品性、熱的性質、物理的性質又は加工特性などの諸特性を生かして広い応用分野で使用されていることは周知の通りである。例えば工業用資材、電気部品をはじめ、各種内装材、繊維、塗料、接着剤、雑貨などの分野において重要な素材として使用されているが、多くのプラスチックは燃えやすいという欠点をもっている。しかもこのプラスチックの難燃化に対する要請はその用途の拡大や各種法規制の強化に伴い急速に高まってきた。

かかる要請に基づいて種々の難燃剤が開発され、なかでもアンチモン化合物、ハロゲン化合物又はこれらを併用したものが適用できるプラスチックに比較的制限がなくかつ難燃効果も高いので一般

的に使用されている。しかしながら、これらの難燃剤はそれ自身有毒であつたり、分解時に発生するガスが有毒であつたり、或いは金属を腐食させる可能性があつたりするため、かかる難燃剤を多量に含む樹脂組成物は安全性や環境汚染の点で問題があつた。

これに対し、メラミンやシアヌール酸（もしくはイソシアヌール酸）などの窒素化合物も難燃効果を有し、しかも前述のような環境汚染の問題も少ないが、メラミンは樹脂組成物の成形時に金型表面にアレートアウトしたり、また比較的多量のメラミンをポリマー中に均一分散させることが困難であつたり、更にはプラスチック物性の低下をもたらすことも多いという欠点をもつ。他方、シアヌール酸は難燃効果は比較的高いが、成形品の長期保存中に表面に移行してくる、所謂ブローミングが著るしいという欠点をもつ。かかる従来技術は、例えば、特開昭50-105744号公報、特開昭51-54655号公報などに開示されている。

ヒドとの付加縮合反応によつて生成した熱硬化性樹脂、フェノール・フルフラール樹脂などのフェノール系熱硬化性樹脂；尿素樹脂、メラミン樹脂、メラミンフェノール樹脂、アニリン樹脂、スルホンアミド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂などのアミノ系熱硬化性樹脂；エポキシ系熱硬化性樹脂；不飽和ポリエステル系熱硬化性樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタレンなどのポリオレフィン系熱可塑性樹脂；ポリステレン、ABS樹脂、ヘイインパクトポリステレン、AS樹脂などのスチレン系熱可塑性樹脂；酢酸ビニル系熱可塑性樹脂；ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどのアクリル系熱可塑性樹脂；ポリホルムアルデヒド、ポリアセタールアルデヒド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリシクロオキサタン、ポリテトラヒドロフランなどのポリエーテル系熱可塑性樹脂；ポリカーボネート系熱可塑性樹脂；ポリエステル系熱可塑性樹脂；ウレタン系熱可塑性樹脂の一種以上が使用される。好まし

特開昭54-85242(2)

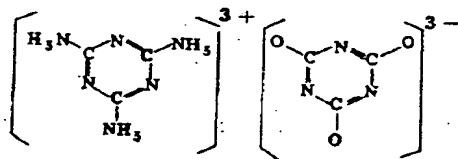
本発明者は前述のような従来のプラスチック用難燃剤の問題点を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、メラミンとシアヌール酸との反応生成物であるシアヌール酸メラミンを難燃剤として特定の樹脂に配合した場合にすぐれた難燃効果を呈し、しかも安全性、環境汚染性及び加工性の点からみても問題のないことを見出し本発明をするに至つた。

本発明に係る難燃性樹脂組成物は、(i)フェノール系樹脂、アミノ系樹脂、エポキシ系樹脂、及び不飽和ポリエステル系樹脂の熱硬化性樹脂並びにポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂の熱可塑性樹脂から成る群から選定された少なくとも一種の樹脂成分と、(ii)シアヌール酸メラミンとを含んでなる。

本発明の難燃性樹脂組成物に配合される樹脂成分としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール類とホルムアルデ

ヒド樹脂はアミノ系熱硬化性樹脂、アクリル系熱可塑性樹脂及びポリエーテル系熱可塑性樹脂であり、ポリエーテル系熱可塑性樹脂が特に好ましい。

本発明の難燃性樹脂組成物に配合される難燃剤成分、シアヌール酸メラミンはメラミンとシアヌール酸との反応で生成する塩であり、例えば加温したメラミン懸濁水溶液にシアヌール酸懸濁水溶液を加え、90～100℃程度の温度に加熱して反応させることにより生成する。生成塩の構造としては、例えば、次のような構造が考えられる。



本発明の難燃性樹脂組成物の組成比は、好ましくは前記樹脂成分100重量部に対しシアヌール酸メラミンを3～50重量部、特に好ましくは5～30重量部の範囲内で使用する。シアヌール酸メラミンの量が3重量部未満の場合には難燃効果

が充分でなく、また50重量部を越えるとプレートアウトや分散不良が起り好ましくない。本発明の難燃性樹脂組成物は、前記樹脂成分及びシアヌール酸メラミンに加えて、一般的な樹脂用配合剤、例えば熱硬化性樹脂の場合の硬化剤及び硬化促進剤、充填剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、安定剤、滑剤、可塑剤、発泡剤、酸化防止剤、帯電防止剤、防曇剤などを含むことができる。これらの配合は一般的な樹脂配合手段、例えばヘンシエルミキサー、リボンブレンダー、押出混練機、パンパリミキサー、ボールミル、コニーダ、ミキシングロールなどを用いて実施することができる。

本発明に従つてシアヌール酸メラミンを前記樹脂に配合した場合には従来公知のメラミン、シアヌール酸（もしくはイソシアヌール酸）又はこれらの混合物を使用した場合に比較して非常に優れた効果が得られる。シアヌール酸メラミンを用いた場合の主たる効果はその著しく高い難燃効果と、成形金型へのプレートアウトが起らないこと、プラスチック中に均一に分散されること、成形品の

長期保存時における滲出、いわゆるブルーミングが起らないことなどである。すなわちメラミンを用いた場合には成形時にメラミンが昇華して金型或いはロール面に付着する、所謂プレートアウトが生じ、成形品汚染又は難燃不良を起すという問題があり、またシアヌール酸を用いた場合には成形品物性の低下が見られ、加えてブルーミングが著るしいという欠点があつた。両者を併用した場合にもこれらの欠点は解決されなかつた。然るに、メラミンとシアヌール酸との塩であるシアヌール酸メラミンを前記樹脂に配合した場合には上記問題点が悉く解消され、金型やロール表面へのくもり、プレートアウトが殆んど無くなり、ブルーミング現象も改良される。

以下に本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

シアヌール酸メラミンをジユラコンM-25-01（ポリアセタール樹脂、ポリプラスチック樹脂）100重量部に対し、それぞれ1、3、10、30、50及び60重量部加え、6φロールにて

150℃で10分間混練し、そのパンク流動物を200℃にてプレスし、厚さ0.5mmのプレスシートを得、その際のロール面、プレス板表面及び生成プレスシート外観を観察し、シアヌール酸メラミンの分散性及びプレートアウト並びに1ヶ月経過後のブルーミングの角翳を評価した。結果を第1表に示す。

また生成プレスシートから10mm×100mmの短冊片を裁断し、それにガスバーナ炎を10秒間接炎した時の燃焼状態及びガスバーナ炎を取り去った後の状態を肉眼で観察した。結果を第1表に示す。

比較例としてジユラコンM-25-01単独の場合並びにシアヌール酸メラミンに代えてメラミン30重量部、シアヌール酸30重量部及びメラミンとシアヌール酸との等量混合物30重量部を加えた場合について上と同様にして試験した。結果を第1表に示す。

以下全山

| RUN<br>点 | 組成          | 難燃剤<br>量<br>(PHR) | 燃焼性 |     | ロール面への<br>スチール面への<br>プレートアウト | ブルーミング |
|----------|-------------|-------------------|-----|-----|------------------------------|--------|
|          |             |                   | 難燃性 | 燃焼性 |                              |        |
| 1*       | シアヌール酸メラミン  | 1                 | △   | ×   | なし                           | なし     |
| 2        | ・           | 3                 | ○   | △   | ・                            | ・      |
| 3        | ・           | 10                | ◎   | ○   | ・                            | ・      |
| 4        | ・           | 30                | ◎   | ○   | ・                            | ・      |
| 5        | ・           | 50                | ◎   | ○   | ・                            | ・      |
| 6        | ・           | 60                | ◎   | ○   | ・                            | ・      |
| 7*       | なし          | —                 | ×   | ×   | 有                            | 有      |
| 8*       | メラミン        | 30                | △   | ×   | なし                           | なし     |
| 9*       | シアヌール酸      | 30                | ○   | △   | 有                            | 有      |
| 10*      | メラミン+シアヌール酸 | 30                | ○   | △   | 有                            | 有      |

〔 補 注 〕

※ 比較例  
※ 肉眼観察

△ 良好 ○ 優 ◎ 優良 × 不良 不

## 実施例2~12

実施例1のポリアセタール樹脂に代えて第2表に掲げる様々の樹脂についてシアヌール酸メラミンを30 PHR添加した場合としない場合とについて実施例1と同様の試験を実施した。結果を第2表に示す。なお試験試料はロール混練シート又は加熱時粘着性のためロールシートが得られないものについてはロール混練の顆のペンク流動物を180~240℃にてプレスしたシートから作成した。又熱硬化性プラスチックについては、ロール混練を50℃以下でシアヌール酸メラミンを混練、分散させた後、プレス直前に硬化剤、促進剤等を混ぜ170~200℃で5~10分間プレスして0.5mm厚みプレスシートを得た。又その時のプレス板表面を観察した。

以下空白

第 2 表

| 実施例<br>No. | 配 合 樹 脂                             | ロール混練      |            | シアヌール酸<br>メラミン添加量<br>(PHR) | 粘 着 性 |      |     | *1<br>*2 | ロール又は<br>プレス板表<br>面へのプレ<br>ートアウト | *1<br>ミートの<br>ブーミング |
|------------|-------------------------------------|------------|------------|----------------------------|-------|------|-----|----------|----------------------------------|---------------------|
|            |                                     | 温 度<br>(℃) | 時 間<br>(分) |                            | 熱粘性   | 溶融潤下 | 発泡性 |          |                                  |                     |
| 2          | ポリエチレン(三菱化成 ノバテックJ5050)             | 140        | 10         | 30                         | △     | ×    | ○   | ○        | ○                                | ○                   |
| 3          | ABS樹脂(三菱レーヨン ダイナペントHF-5)            | 140        | 10         | 30                         | △     | ×    | ○   | △        | ○                                | ○                   |
| 4          | エチレン-酢酸ビニル共重合体(三井石油化学 エナフレックス #250) | 50         | 10         | 30                         | △     | ×    | ○   | △        | ○                                | ○                   |
| 5          | ポリメタクリレート(三菱レーヨン アクリベイトMD)          | 150        | 10         | 30                         | ○     | ×    | ○   | ○        | ○                                | ○                   |
| 6          | ポリカーボネート(三菱瓦斯化学 ユーピロンMS-3000)       | 170        | 10         | 30                         | ○     | △    | ○   | △        | ○                                | ○                   |
| 7          | ポリウレタン(日本ポリウレタン パラレン258-M)          | 160        | 10         | 30                         | ○     | △    | ○   | ○        | ○                                | ○                   |
| 8          | ポリエステル(東洋紡績 ペルブレンP40R)              | 120        | 10         | 30                         | ○     | ×    | ○   | △        | ○                                | ○                   |
| 9          | フェノール樹脂(三井東圧 ノボラック #1000)           | 40         | 10         | 30                         | ◎     | ◎    | ○   | △        | ○                                | ○                   |
| 10         | メラミン樹脂(日本カーバイド ニカレンS-176)           | 50         | 10         | 30                         | ◎     | ◎    | ○   | ○        | ○                                | ○                   |
| 11         | エポキシ樹脂(シエル エピコート828)                | 40         | 10         | 30                         | ○     | ◎    | ○   | △        | ○                                | ○                   |
| 12         | 不飽和ポリエステル樹脂(日立化成 ポリセツト650ML)        | 40         | 10         | 30                         | ◎     | ◎    | ○   | ○        | ○                                | ○                   |

\*1 「○/×」はシアヌール酸メラミン30重量部添加の場合「○」で無添加の場合「×」であることを示す。

\*2 第1表脚注参照。